

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03478

研究課題名（和文）非断熱高精度量子動力学理論の開発と量子揺らぎが物質構造に与える効果の解明

研究課題名（英文）Development of the high-accuracy quantum dynamics theory and clarification of the quantum fluctuation effects on the material structures

研究代表者

富田 憲一（Tomita, Norikazu）

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70290848

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：断熱近似を超えた格子の量子揺らぎも効率的に取り込める共鳴Hartree-Fock法を用いてテトラチアフルバレン-クロアニル(TTF-CA)の中性相基底状態について研究を行い、格子の結合交代を伴ったイオン性相や、結合交代した中性状態が量子揺らぎとして現れることを明らかにした。本研究結果は、実験的に観測されている超高速誘電率変化とも良く対応している。

また、共鳴Hartree-Fock法を動力学に適用できるような定式化を行った。Dirac-Frenkelの原理に基づいた変分計算の定式化を完成させ、4次のRunge-Kutta法を用いたプログラムの開発に着手し、最終年度にはコードも完成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、電子のみならず、断熱近似を超えた格子の量子揺らぎまで取り込んだ高精度波動関数が計算可能になった。電子緩和に伴う格子構造の変化も矛盾なく記述することができるはずである。また、これまでの時間依存多配置理論が配置間相互作用法に基づいていることが多かったのに対し、非直交スレーター行列式を重ね合わせる本手法では、量子揺らぎに対する物理描像が得られる、という点で従来の理論研究と一線を画している。極限分光が可能になり、光による超高速物性制御を目指す実験が進められている今、実験を支える新しい理論研究が推進される意義は大きく、今後より多彩で高性能なデバイス開発にもつながると期待される。

研究成果の概要（英文）：We studied the neutral-phase ground state of tetrathiafulvalene-chloranyl (TTF-CA) using the resonance Hartree-Fock method, which can efficiently describe the quantum lattice fluctuations beyond the adiabatic approximation. We found that the ionic domains with bond alternations and neutral domains also with bond alternations appear as quantum fluctuations in the dominant neutral states without a bond alternation. Our results are in good agreement with the experimentally observed ultrafast electric field-induced dipole moment change. In addition, we have formulated the resonating Hartree-Fock method to apply it for the dynamics based on the Dirac-Frenkel principle, and completed the code using the 4th order Runge-Kutta method in the final year.

研究分野：物性理論

キーワード：量子動力学 強相関電子系 非断熱効果 多配置理論

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質構造の超高速光制御に関する研究は、基礎的な重要性に加え、光スイッチングなどのデバイス開発とも関連する重要な課題である。フェムト秒時間分解パンプ - プローブ分光や2光子光電子分光、或いはテラヘルツ電場パルスを用いた超高速分光など、光源の革新的発展も伴って精力的に実験が行われている。理論においても、定性的に実験を説明できる研究は増えてきているが、現象論的な計算である程度大きな系を扱うか、厳密対角化で小さなクラスターの計算をするか、という2極化になっており、高精度な計算がより大きな系に適用できることが望まれていた。

また、光励起による物質構造の変化については、潜在的な多重安定性が重要な要素であることが知られている。これは、系の電子間相互作用や電子 - 格子相互作用が強い、或いは電荷 - スピン - 軌道 - 格子などの自由度が大きい結果であり、量子揺らぎも大きくなる特徴がある。しかしながら、こうした量子揺らぎの大きな系は、平衡状態ですら理論的に記述することは難しいのが現状である。また、電子状態だけではなく、格子の量子揺らぎも物質構造に影響する可能性がある。格子の揺らぎを取り込むには断熱近似を超える必要がある。従来の研究において、非断熱効果は、異なる断熱ポテンシャル間の遷移として扱われることが多く、これでは格子の集団運動による大振幅量子揺らぎを取り込むことは不可能であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、こうした、電子と格子の大きな量子揺らぎが、物質の基底状態と光励起状態及びその後の超高速緩和に及ぼす影響を明らかにすることであった。具体的には

テトラチアフルバレンークロアニル (TTF-CA) における超高速分極制御には、カウンター相によるドメインの存在が重要であると考えられている。本研究ではまず、基底状態について断熱近似を越えた共鳴Hartree-Fock 波動関数を求め、カウンター相のドメインが揺らぎとして含まれているかどうか、またそのときの格子構造を明らかにする。

これまで静的基底状態の記述の限定されてきた共鳴Hartree-Fock法を時間発展の計算に応用できるように体系化して数値計算を実行する。波動関数の時間発展を計算し、ドメインの伸縮振動やそれに付随する格子構造の振る舞いについて明らかにする。

TTF-CA のテラヘルツ電場応答実験を理論的に説明できるようにする。また、ハロゲン架橋 Ni 錯体に代表される強相関 1 次元物質における大きな量子揺らぎが光応答に及ぼす影響について明らかにする。

### 3. 研究の方法

格子のコヒーレント状態表示と電子状態を記述するスレーター行列式との直積を複数重ね合わせることで、断熱近似を超えた格子と電子の量子揺らぎを同時に取り込む。この手法を用いて、まず、光励起する前の基底状態において、どのような揺らぎが存在するかを明らかにする。次に、こうした基底状態の揺らぎが光励起後の状態にどのような影響を与えるかを明らか

にする。最後に、本研究のメインテーマである波動関数の時間発展を計算し、物質構造の超高速光制御における非断熱効果と量子揺らぎの効果を明らかにする。

#### 4 . 研究成果

に物性に重要な寄与をするため、理論的に精度よく記述することが困難であった。私は、電子間相互作用に加えて、断熱近似を超えた格子の量子揺らぎも効率的に取り込める共鳴 Hartree-Fock 法を用いて TTF-CA の中性相基底状態について研究を行った。中性相においては、格子が歪んでいない領域がドミナントであるが、格子の結合交代を伴ったイオン性相や、結合交代した中性状態が量子揺らぎとして現れることを明らかにした。本研究結果は、実験的に観測されている超高速誘電率変化とも良く対応している。非直交配置間相互作用法に基づいた解析により、イオン性相は基底状態のエネルギーを下げるうえで重要な役割を果たす一方、中性状態とエネルギー差があるため大きなドメインを形成しにくいことが分かった。一方、結合交代した中性状態は、基底状態のエネルギーを下げる寄与はほとんどないが、サイズの異なるイオン性相ドメインの共鳴を増強する役割があることが分かった。これらの研究成果は、Physical Review B100,205205(2019)に掲載された。

(TMTTF)<sub>2</sub>X(X=PF<sub>6</sub>など)は温度や圧力により多彩な基底状態を有する物質で、近年は電子型強誘電体としても注目されている。本研究では、Su-Schrieffer-Heeger型の電子格子相互作用を伴った拡張ハバードモデルに対して共鳴Hartree-Fock法を適用し(TMTTF)<sub>2</sub>Xの電子格子状態について系統的に調べた。同一サイトクーロン相互作用は格子ひずみを増強しdimer-Mott状態を安定化させるのに対して、最隣接サイトクーロン相互作用は電荷移動型基底状態を安定化させる。これらの2相は直接相転移で変化するのではなく、両者が拮抗し格子ひずみと電荷移動が共存する基底状態が存在することを明らかにした。dimer-Mott状態から共存相へは連続的に変化するが、共存相から電荷移動相へは不連続に変化する。強誘電状態は、この共存相に対応していると考えられる。また、実験で指摘されているスピンパイエルズ相は本モデルの基底状態としては存在せず励起状態になることも分かった。本研究成果は日本物理学会第76回年次大会において報告された。

TTF-CAのイオン性相における量子揺らぎについて共鳴Hartree-Fock法を用いて解析した。イオン性相では、スピノン対による電子的な量子揺らぎが主であるが、中性相との相境界近傍では中性相のドメインが量子揺らぎとして現れることが分かった。

共鳴Hartree-Fock法を動力学に適用できるような定式化を行った。Dirac-Frenkelの原理に基づいた変分計算は、当初予想よりも難解で時間を要したが、現在は定式化を完成させている。続いて、4次のRunge-Kutta法を用いたプログラムの開発に着手し、最終年度にはコードも完成した。しかし、スレーター行列式の時間発展をサウレス変換によって表現する部分がRunge-Kuttaの手法と相性が悪く、精度の高い計算ができない状態が続いた。現在、この問題の解決策を見つけコーディングをしているところだが、具体的な物質への適用まで研究期間内に遂行することができなかった。研究期間終了後も、必ずこの手法を用いたコーディングを完成し、超高速時間応答の理論的解析を行えるようにする決意である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuko Watanabe, Hideo Ando, Akira Takahashi, and Norikazu Tomita	4. 巻 100
2. 論文標題 Nonadiabatic quantum fluctuations in the neutral ground state of tetrathiafulvalene- p - chloranil	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205205-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.205205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Two Topics of Optical Excitation Dynamics, Newly Unveiled by the Time- and Momentum-Resolved Photo-Electron Emission from the Conduction Band of GaAs: A Theoretical Review	4. 巻 8(10)
2. 論文標題 Hiromasa Ohnishi and Norikazu Tomita	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MDPI- Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1788-1-20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app8101788	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Norikazu Tomita and Akira Takahashi	4. 巻 B 99
2. 論文標題 Metallic states induced by quantum lattice fluctuations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 035203-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.035203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 富田憲一、高橋聡
2. 発表標題 Insulator-Metal Transition by Non-Adiabatic Quantum Lattice Fluctuations in Trans-Polyacetylene
3. 学会等名 CONMAT2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野真衣香, 安東秀峰, 高橋聡, 富田憲一
2. 発表標題 1次元1/4 filled SSH-拡張ハバードモデルにおける基底状態と励起状態の解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊侑子, 安東秀峰, 高橋聡, 富田憲一
2. 発表標題 Loewdin分割法を用いた中性相TTF-CAの二量体化歪とイオン性相ドメインの特性解析
3. 学会等名 日本物理学会秋の分科会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norikazu Tomita and Akira Takahashi
2. 発表標題 Metal-insulator transition induced by quantum lattice fluctuations
3. 学会等名 The Conference on Computational Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norikazu Tomita and Akira Takahashi
2. 発表標題 Insulator-metal transition by quantum lattice fluctuations
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊侑子, 安東秀峰, 高橋聡, 富田憲一
2. 発表標題 TTF-CAのイオン性相基底状態における量子揺らぎの視覚化：非断熱共鳴HF理論によるアプローチ
3. 学会等名 日本物理学会秋の分科会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関